

УДК 537.623

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

*д-р физ.-мат. наук, проф. В.Н. ШУТ, канд. физ.-мат. наук, доц. С.Р. СЫРЦОВ,  
В.Л. ТРУБЛОВСКИЙ*

*(ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», Витебск);*

*Д.В. ЖИГУЛИН  
(ООО «ИНТЕГРАЛ», Минск)*

*По толстопленочной технологии изготовлены образцы однородной ( $x = 0; 0,1; 0,2$ ) и многослойной керамики со «встречным» градиентом состава ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ ) на основе твердых растворов никель-цинковых ферритов  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Использование двухступенчатого режима спекания позволило обеспечить синтез керамики и сохранить закономерно-неоднородное распределение химических элементов по толщине градиентных образцов. Исследованы особенности намагничивания многослойных структур при двух вариантах приложения внешнего магнитного поля: параллельно и перпендикулярно плоскости образца. Результирующая петля гистерезиса для многослойного градиентного образца может быть получена «суммированием» петель однородных слоев структуры.*

**Ключевые слова:** *керамические композиты, микроструктура, магнитные свойства.*

**Введение.** Ферроики – это класс материалов, обладающих фазовым переходом, при котором происходит изменение симметрии кристаллических твердых тел. При магнитном фазовом переходе возникает спонтанная намагниченность, при сегнетоэлектрическом – спонтанная электрическая поляризация. Благодаря своим уникальным свойствам ферроики находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Для модификации свойств полярных материалов и адаптации к конкретным приложениям их легируют различными примесями. В этом плане перспективным подходом является создание структур с градиентом состава, когда примеси распределены в объеме материала не однородно, а по некоторому закону. Наибольший прогресс в этой области достигнут при формировании сегнетоэлектрических структур с градиентом состава (compositionally graded ferroelectrics) [2–4]. Объем исследований по другим типам ферроиков (в частности, магнитным) существенно меньше. Представляет интерес использование градиентных материалов в мультиферроиках – веществах, в которых сосуществование магнитной и сегнетоэлектрической подсистем приводит к появлению магнитоэлектрического (МЭ) эффекта [5, 6]. Теоретически предсказано, что МЭ константы в слоистых композитах (со связностью 2-2) значительно возрастают при использовании структур с градиентом состава (свойств) в качестве сегнетоэлектрической и (или) магнитной компоненты [7]. Поэтому создание и исследование градиентных магнитных материалов представляется весьма актуальным. В работе [8] представлены результаты исследования многослойной керамики на основе феррита  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  со «стандартным» градиентом состава (плавное изменение состава по толщине образцов), полученных по толстопленочной технологии (методом шликерного литья). Процесс изготовления таких образцов имеет некоторые технологические трудности. Соседние слои имеют разное соотношение Ni/Zn. Соответственно отличаются температуры усадки и спекания слоев. Поэтому сложно подобрать оптимальные режимы спекания. Зачастую имеет место деформация образцов. Это снижает их практическую привлекательность при использовании в качестве магнитной подсистемы МЭ элементов, поскольку свойства композиционных мультиферроиков зависят не только от состава и типа связности, но и от качества контакта между сегнетоэлектриком и магнетиком (на границе сегнетоэлектрик-магнетик).

Поэтому представляет интерес исследовать возможность получения градиентных магнитных слоев с другими типами пространственного изменения состава, позволяющих избежать указанных недостатков. Целью данной работы является получение керамики на основе никель-цинковых ферритов  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  со «встречным» градиентом состава ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ ) и изучение их магнитных характеристик.

**Образцы и методы эксперимента.** Порошки никель-цинковых ферритов были синтезированы с использованием оксидов ZnO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки «ЧДА» и NiO квалификации «Ч». Смешивание и помол компонентов осуществлены в шаровой мельнице в присутствии жидкой среды (этиловый спирт) в течение 1 ч. Синтез проводился на воздухе в два этапа. На первом этапе синтез осуществлялся при температуре 1020°C в течение 2 ч. Далее проводился повторный помол и спекание при температуре 1020°C в течение 1 ч. В таких условиях были синтезированы порошки  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  трех составов:  $x = 0; 0,1; 0,2$ .

Из приготовленных порошков методом шликерного литья получали пленки толщиной ~ 25 мкм [9]. Однородные структуры (с фиксированной концентрацией цинка) собирались из пленок одинакового состава. Для изготовления структур с градиентом состава ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ ) совместно прессовались пленки различных составов  $((\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})\text{Fe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4)$  – по два слоя каждого состава (рисунок 1).

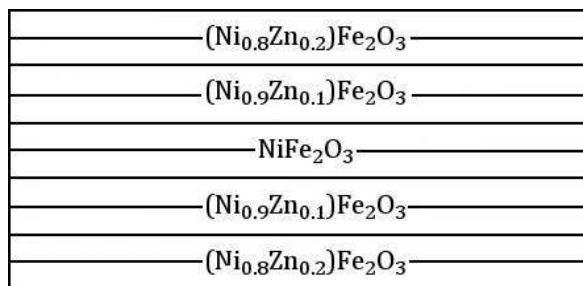


Рисунок 1. – Схема структуры со «встречным» градиентом ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ )

В работе [8] при изготовлении образцов со «стандартным» градиентом состава по толщине ( $x = 0 \rightarrow 0,2$ ) нам приходилось спрессовывать по три пленки каждого состава. Это необходимая мера, поскольку образцы, изготовленные путем прессования по одной или по две пленки каждого состава, при спекании заметно деформировались (хотя и сохраняли целостность). Из пакетов вырубались заготовки размерами 5,5×4,0 мм. Для уменьшения диффузионных процессов на границах слоев с различным составом был применен двухступенчатый режим спекания образцов [10]. На первом этапе температура повышалась до максимального значения 1270°C (скорость нагрева составляла 350°C/ч), затем снижалась до 1100°C, при которой осуществлялась выдержка в течение 3 ч. Окончательная толщина многослойных образцов составляла ~ 260 мкм. Полученные керамические образцы не имели видимых деформационных искажений.

Рентгеноструктурные исследования выполнены при температуре ~ 300 К с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в режиме съемки дифракционного рассеяния по точкам. Время набора информации в точке составляло  $\Delta t = 3$  с, шаг сканирования по углу  $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ . Исследования микроструктуры и распределения химических элементов выполнены на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения S-4800 (Hitachi).

Зависимости удельной намагниченности от величины индукции магнитного поля  $\sigma = f(B)$  изучены при помощи автоматизированного вибрационного магнитометра фирмы Cryogenic Limited. Исследования проводились при двух вариантах приложения внешнего магнитного поля: параллельно и перпендикулярно плоскости образца.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Рентгеноструктурные исследования однородных образцов показали, что используемая технология синтеза позволяет получать однофазные структуры в диапазоне концентрации замещения никеля цинком  $x = 0 \rightarrow 0,2$ . Результаты дифракционного анализа керамики составов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $(\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$  представлены на рисунке 2. Видно, что дифракционные пики смещаются в сторону меньших углов при изменении концентрации Zn от  $x = 0$  до  $x = 0,2$ . Это указывает на увеличение объема ячейки при увеличении концентрации цинка и согласуется с влиянием размерного фактора для твердых растворов замещения, когда радиус иона замещения цинка ( $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ ) больше, чем у замещаемого иона никеля ( $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$  (при координационном числе 6) [11]. Параметр элементарной ячейки увеличивается от значения  $a = 8,34 \text{ \AA}$  (для  $x = 0$ ) до  $8,40 \text{ \AA}$  (при  $x = 0,2$ ).

Рентгеноструктурный анализ градиентных структур показал, что положения дифракционных рефлексов (и параметры элементарных ячеек), полученные с поверхностей образцов, близки к значениям для соответствующих однородных материалов ( $a = 8,41 \text{ \AA}$ ).

Исследование распределения элементов по толщине материалов  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  с ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ ) подтверждают наличие градиента состава (рисунок 3). Концентрация никеля возрастает в направлении от края (10,9 мол.%) к центру (13 мол.%) образца; содержание цинка, наоборот, минимально в центральной области. При этом в центральной области концентрация цинка отлична от нуля (составляет ~ 0,3 мол.%). Т.е. цинк диффундирует на глубину более 20 мкм от границы слоев. Таким образом, используемый двухстадийный режим спекания позволяет достичь компромисса: обеспечить синтез керамики и сохранить при этом закономерно неоднородное распределение химических элементов.

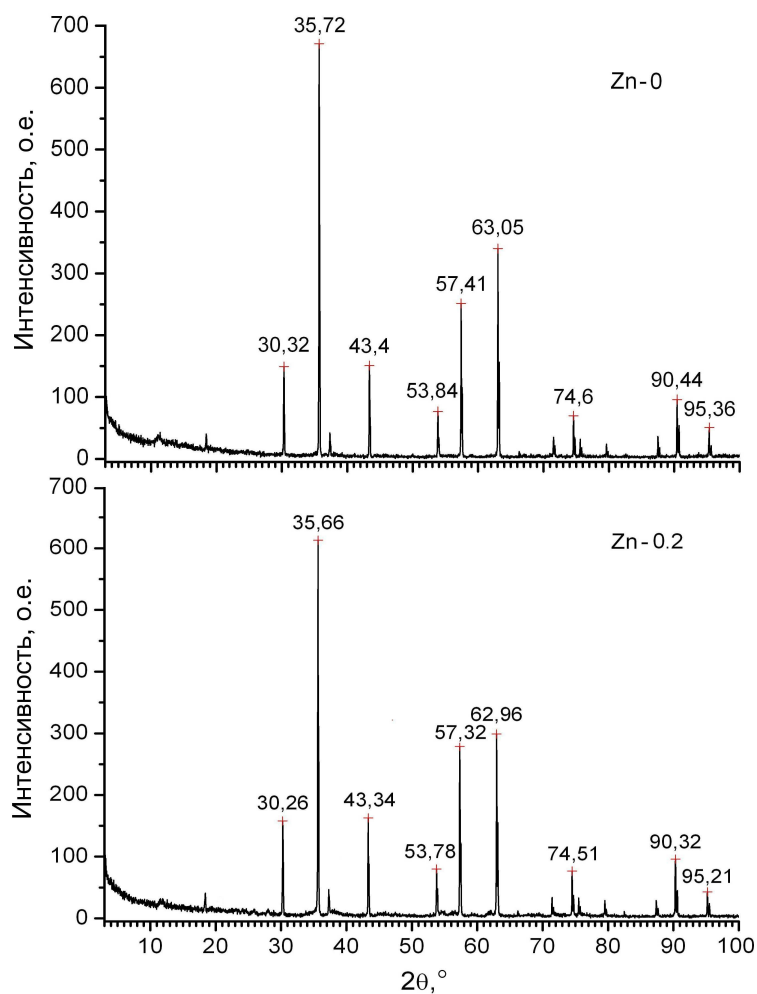


Рисунок 2. – Дифрактограммы однородной керамики  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $(\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$

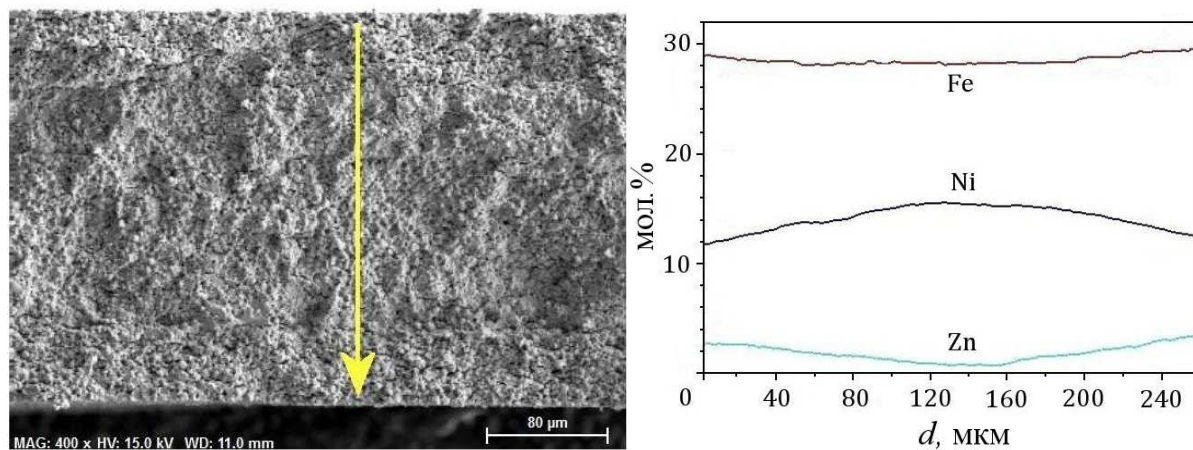


Рисунок 3. – Фотография торца (стрелкой указана линия, вдоль которой проводились измерения) и распределение элементов по толщине градиентной керамики  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ )

Зависимости удельной намагниченности от величины индукции магнитного поля  $\sigma = f(B)$  изучены при комнатных температурах в геометрии параллельного и перпендикулярного направления магнитного поля относительно плоскости пленок (рисунок 4).

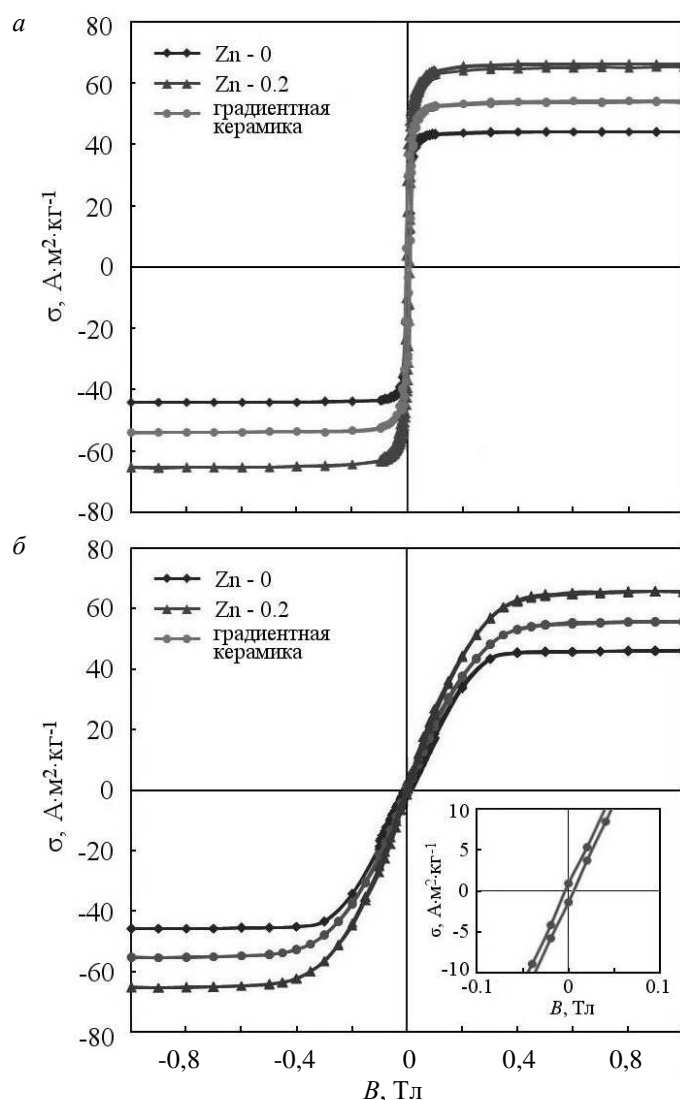


Рисунок 4. – Петли магнитного гистерезиса однородных образцов  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0,2$ ) и градиентной керамики: *a* – магнитное поле параллельно поверхности, *б* – магнитное поле перпендикулярно поверхности

В однородных образцах удельная намагниченность увеличивается от  $\sigma = 46 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  (при  $x = 0$ ) до  $\sigma = 57 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  (при  $x = 0,2$ ). Феррит никеля является ферримагнетиком. Ферримагнитные свойства феррита никеля определяются сверхобменными А-О-В взаимодействиями между катионами, находящимися в тетрагональной (А) и октаэдрической (В) позициях шпинельной структуры. Магнитные моменты ионов направлены антипараллельно в этих подрешетках. Внедрение немагнитных ионов цинка на А-позиции приводит к вытеснению ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрические В-позиции  $((\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+})(\text{Fe}_{1+x}^{3+}\text{Ni}_{1-x}^{2+})\text{O}_4)$  и соответственно к увеличению разности намагниченности подрешеток. Таким образом, величина общей намагниченности феррита возрастает по мере увеличения концентрации цинка до значения  $x = 0,4$ , при которой происходит снижение уровня обменного взаимодействия между ионами А и В подрешеток [1]. Значения намагниченности в состоянии насыщения при различных геометриях эксперимента практически одинаковы. При этом существенно увеличивается напряженность магнитного поля ( $\sim 10$  раз), необходимая для достижения насыщения в случае приложения поля перпендикулярно плоскости пленки. Это обусловлено влиянием размагничивающего фактора при данной геометрии эксперимента (толщина образцов существенно меньше размеров поверхности).

Петли магнитного гистерезиса градиентных материалов являются симметричными по обеим осям. Искажений в виде перетяжек также не наблюдается. Значение намагниченности близко к соответствующему

шему значению для образцов с  $x = 0,1$  ( $\sigma = 56 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ). Ранее нами было показано, что интегральная петля магнитного гистерезиса многослойной структуры ( $x = 0 \rightarrow 0,2$ ) может быть получена «суммированием» ординат петель магнитного гистерезиса отдельных слоев керамики. Для аппроксимации петель гистерезиса использовались выражения, применяемые при анализе процессов поляризации сегнетоэлектрических систем [8, 12].

$$\sigma = \pm \sigma_s \operatorname{th} \left( \frac{\pm B - B_c}{2\delta} \right), \quad (1)$$

где  $\sigma_s$  — намагниченность насыщения;

$\sigma_r$  — остаточная намагниченность;

$B_c$  — индукция магнитного поля (верхний знак соответствует восходящей ветви петли, нижний знак — нисходящей).

Значение параметра  $\delta$  определяется соотношением

$$\delta = \sigma_s \left[ \ln \left( \frac{1 + \frac{\sigma_r}{\sigma_s}}{1 - \frac{\sigma_r}{\sigma_s}} \right) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Использование приведенных выше выражений при моделировании поведения магнитных характеристик структур со «встречным» градиентом также хорошо согласуется с экспериментом. Т.е. такое «суммирование» дает хороший результат и не зависит от последовательности чередования слоев различного состава (типа градиента состава).

При геометрии эксперимента, когда внешнее поле коллинеарно градиенту величины намагниченности (или градиенту состава) —  $\mathbf{H} \parallel \nabla \sigma$ , теоретически предсказана возможность формирования внутреннего магнитного поля  $\mathbf{H}_{int}$ , приводящего к сдвигу петли гистерезиса [13]. Согласно соотношению

$\mathbf{H}_{int} = - \int \frac{d\mathbf{M}}{dz} dz$ , при созданной в исследуемых образцах величине градиента намагниченности

$\frac{d\sigma}{dz} \approx 90 \frac{\text{А} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} \cdot \text{мм}}$ , горизонтальный сдвиг петли должен быть значительным ( $\sim 0,1 \text{ Т}$ ). Однако в пределах

погрешности эксперимента сдвига петли гистерезиса (ни по оси удельной намагниченности  $\sigma$ , ни по оси магнитной индукции  $B$ ), свидетельствующего о наличии в градиентных материалах внутреннего поля, нами обнаружено не было. Т.е. эффект возникновения внутренних полей, наблюдаемый в тонкопленочных градиентных структурах [13], в объемных материалах не реализуется. Причины такого расхождения эксперимента с теорией проанализированы в работе [8] и могут быть связаны с формированием полидоменной структуры в объемных материалах, что препятствует возникновению внутреннего магнитного поля.

**Заключение.** По толстопленочной технологии получены образцы однородной ( $x = 0; 0,1; 0,2$ ) и многослойной керамики со «встречным» градиентом состава ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ ) на основе твердых растворов никель-цинковых ферритов  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Показано, что применение двухступенчатого режима спекания позволяет обеспечить синтез однофазной керамики и сохранить при этом закономерно неоднородное распределение химических элементов по толщине градиентных образцов. После высокотемпературной термообработки в градиентных материалах концентрация никеля возрастала в направлении от края (10,9 мол.%) к центру (13 мол.%) образца; содержание цинка, наоборот, минимально в центральной области.

Исследованы особенности намагничивания полученных многослойных структур при двух вариантах приложения внешнего магнитного поля: параллельно и перпендикулярно плоскости образца. В однородных образцах удельная намагниченность увеличивается от  $\sigma = 46 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  (при  $x = 0$ ) до  $\sigma = 57 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  (при  $x = 0,2$ ). Результирующая петля гистерезиса для многослойного градиентного образца получается «суммированием» петель однородных слоев структуры. Внутренних полей, приводящих к сдвигу и искажению магнитных петель гистерезиса, в исследуемых материалах обнаружено не было. Используемый в работе метод получения градиентных структур может быть эффективен при изготовлении магнитных материалов с модифицированными характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Moulson, A.J. Electroceramics / A.J. Moulson, J.M. Herbert. — New York : Wiley, 2003. — 557 p.

2. Misirlioglu, I.B. Compositionally graded ferroelectrics as wide band gap semiconductors: Electrical domain structures and the origin of low dielectric loss / I.B. Misirlioglu, S.P. Alpay // *Acta Materialia*. – Vol. 122. – 2017. – P. 266–276.
3. Шут, В.Н. Поляризационные характеристики градиентных толстых пленок  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  / В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53, № 9. – С. 1761–1767.
4. Dielectric properties of compositionally graded  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  thick films / P. Ren [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 6. – P. 5347–5350.
5. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films / J. Ma [et al.] // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 1062–1087.
6. Srinivasan, G. Magnetoelectric Composites / G. Srinivasan // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2010. – Vol. 40. – P. 153–178.
7. Petrov, V.M. Enhancement of magnetoelectric coupling in functionally graded ferroelectric and ferromagnetic bilayers / V.M. Petrov, G. Srinivasan // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 78, № 18. – P. 184421-8.
8. Кристаллическая структура и магнитные свойства керамики  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  с градиентом состава / В.Н. Шут [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 10. – С. 1907–1912.
9. Compositionally Graded BST Ceramics Prepared by Tape Casting / V.N. Shut [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2009. – Vol. 386. – P. 125–132.
10. Microstructure Evolution and Dielectric Properties of Ultrafine Grained  $\text{BaTiO}_3$ -based Ceramics by Two-step Sintering / Z. Tian [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 94, № 4. – P. 1119–1124.
11. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr. A*. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767.
12. Берман, Л.С. Структурные дефекты на границе раздела сегнетоэлектрик-полупроводник / Л.С. Берман, И.Е. Титков // *ФТП*. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 710–715.
13. Magnetization-graded ferromagnets: The magnetic analogs of semiconductor junction elements / J.V. Mantese [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 082503-3.

Поступила 28.03.2019

#### PROPERTIES OF $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ CERAMICS WITH LAYERED STRUCTURE

V. SHUT, S. SYRTSOV, V. TRUBLOVSKY, D. ZHIGULIN

*Using the thick-film technology, the samples of homogeneous ( $x = 0; 0,1; 0,2$ ) and multilayer ceramics with “oncoming” compositional gradient ( $x = 0,2 \rightarrow 0 \rightarrow 0,2$ ) based on solid solutions of nickel – zinc ferrites  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  have been obtained. The features of the magnetization of multilayer structures were investigated with two variants of application of external magnetic field (parallel and perpendicular to the sample plane). The resulting hysteresis loop for multilayer gradient sample can be obtained by “summing up” the loops of homogeneous layers of the structure.*

**Keywords:** ceramic composites, microstructure, magnetic properties.